

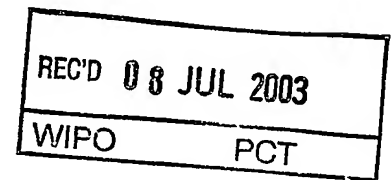


별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0034520  
Application Number

출원 년 월 일 : 2002년 06월 20일  
Date of Application JUN 20, 2002



출원인 : 주식회사 포스코 외 1명  
Applicant(s) POSCO, et al.



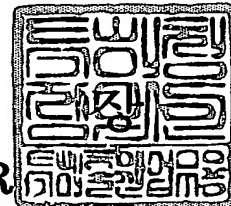
2003 년 06 월 19 일

특 허 청

COMMISSIONER

PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0002
【제출일자】	2002.06.20
【발명의 명칭】	지방족 폴리카보네이트 중합용 촉매의 제조 방법 및 이를 사용한 지방족 폴리카보네이트의 중합 방법
【발명의 영문명칭】	METHOD OF PREPARING CATALYST FOR POLYMERIZATION OF ALIPHATIC POLYCARBONATE AND METHOD OF POLYMERIZING ALIPHATIC POLYCARBONATE
【출원인】	
【명칭】	주식회사 포스코
【출원인코드】	1-1998-004076-5
【출원인】	
【명칭】	학교법인 포항공과대학교
【출원인코드】	2-1999-900096-8
【대리인】	
【명칭】	유미특허법인
【대리인코드】	9-2001-100003-6
【지정된변리사】	오원석
【포괄위임등록번호】	2001-041996-3
【포괄위임등록번호】	2001-042214-3
【발명자】	
【성명의 국문표기】	문승재
【성명의 영문표기】	MOON, SEUNG JAE
【주민등록번호】	571127-1626510
【우편번호】	790-360
【주소】	경상북도 포항시 남구 동촌동 5번지 포항제철소내
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이문호
【성명의 영문표기】	LEE, MOON HOR
【주민등록번호】	540817-1066928

【우편번호】	790-784
【주소】	경상북도 포항시 남구 효자동 산 31번지 포항공과대학교 화학과
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김종성
【성명의 영문표기】	KIM, JONG SUNG
【주민등록번호】	710204-1031310
【우편번호】	790-784
【주소】	경상북도 포항시 남구 효자동 산 31번지 포항공과대학교 화학과
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김기수
【성명의 영문표기】	KIM, KIE S00
【주민등록번호】	631218-1450734
【우편번호】	790-784
【주소】	경상북도 포항시 남구 효자동 산 31번지 포항공과대학교 화학과
【국적】	KR
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인 (인) <span style="float: right;">유미특허법</span>
【수수료】	
【기본출원료】	18 면 29,000 원
【가산출원료】	0 면 0 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	0 항 0 원
【합계】	29,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면) 1통

**【요약서】****【요약】**

본 발명은 지방족 폴리카보네이트 중합용 촉매의 제조 방법 및 이 촉매를 사용한 지방족 폴리카보네이트의 중합 방법에 관한 것이다. 이 제조 방법은 아연 전구체와 유기 디카르복실산을 비이온성 계면활성제를 포함하는 용액중에서 반응시키는 공정을 포함한다.

본 발명의 제조 방법은 양쪽성 블록 공중합체를 구조 결정제로 이용하여 표면구조를 변화시킨 아연 디카르복실산 에스테르 촉매를 제조할 수 있다. 이러한 표면구조의 변화에 의해 본 발명의 촉매는 기존 촉매보다 높은 활성을 나타냈으며, 제조 공정에서 유기 용매를 사용하지 않는 청정 방법을 채택하여 지방족 폴리카보네이트 제조의 상업화 촉매로 사용가능하다. 이때 얻어지는 폴리카보네이트는 필름이나 입자형태로 성형이 가능하며 세라믹 바인더, 증발형 주형, 접착제 등의 많은 분야에 응용 가능하다. 또한 이 고분자는 이산화탄소를 단량체로 이용하고 있기 때문에 이산화탄소의 재활용을 통하여 이산화탄소에 의한 대기오염 및 기후 변화 현상을 억제시킬 수 있는 효과를 갖고 있다.

**【색인어】**

촉매, 비이온성 계면활성제, 양쪽성 블록 공중합체

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

지방족 폴리카보네이트 중합용 촉매의 제조 방법 및 이를 사용한 지방족 폴리카보네이트의 중합 방법{METHOD OF PREPARING CATALYST FOR POLYMERIZATION OF ALIPHATIC POLYCARBONATE AND METHOD OF POLYMERIZING ALIPHATIC POLYCARBONATE}

## 【발명의 상세한 설명】

## 【발명의 목적】

## 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <1> 본 발명은 지방족 폴리카보네이트 중합용 촉매의 제조 방법 및 이를 사용한 지방족 폴리카보네이트 중합 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 구조 결정제로 양쪽성 블록 공중합체를 사용하여 높은 촉매 활성을 나타내는 지방족 폴리카보네이트 중합용 촉매의 제조 방법에 관한 것이다.
- <2> 산업활동에 의해 배출되는 대기오염원 중에서 이산화탄소는 인류의 생존을 위협하는 기후변화의 원인으로 밝혀져 세계 각국은 UN의 기후 협약기구를 중심으로 이산화탄소 방출량을 감소시키기 위해 노력하고 있다. 따라서 이산화탄소를 탄소원으로 활용하여 아연 함유 촉매 하에서 에폭사이드와 반응시켜 지방족 폴리카보네이트를 제조하는 방법은 지구환경의 보호와 자원활용의 큰 의미를 가지고 있다.
- <3> 상기 지방족 폴리카보네이트는 필름이나 입자형태로 성형이 가능하며 세라믹 바인더, 증발형 주형, 접착제 등의 많은 분야에 응용성을 갖고 있다. 그러나, 이산화탄소의 반응성이 낮아 상기 지방족 폴리카보네이트의 제조 수율이 낮고, 따라서 이러한 방법을

산업적으로 이용하기에는 한계가 있었다. 따라서 지방족 폴리카보네이트의 제조 수율을 증가시키기 위한 높은 효율의 촉매 개발이 절실히 필요하다.

<4> 이산화탄소와 알킬옥사이드로부터 지방족 폴리카보네이트의 제조 방법은 이노우에(Inoue)에 의해 처음 보고되었고 선행 기술의 자세한 설명은 예를 들어, 미국 특허 공보 제 3,585,168 호에 기재되어 있다.

<5> 이노우에 촉매계는 디에틸아연과 활성 수소를 포함하는 화합물(예: 물, 디카르복실산, 이수산화페놀)을 반응시켜 얻으며 전형적인 촉매 그램당 수율은 2.0에서 10.0그램 정도이다. 이들 촉매는 안정성 및 수분 또는 다른 촉매독에 대한 민감성 때문에 사용 및 보관의 어려움이 있으며 수율 또한 낮아 다른 촉매계에 대한 연구가 계속되었다.

<6> 소가(Soga)에 의해 보고된 아연 디카르복실산 에스테르(*Polymer J.* 13(4), 407(1981))는 이산화탄소와 프로필렌옥사이드의 공중합에 매우 효과적인 촉매이며 디에틸아연의 경우와 같은 취급의 어려움이 없는 안정한 화합물로 가장 상업화 가능성이 높은 촉매 후보 물질이다.

<7> 모티카(Motika, 미국 특허 공보 제 5,026,676호)에 따른 아연 디카르복실산 에스테르의 제조 방법은 산화아연과 디카르복실산을 유기 용매 하에 반응시켜 제조한다. 아연 디카르복실산 에스테르 중에서 특히, 글루타릭산(Glutaric acid)과 아디픽산(adipic acid)의 촉매 활성이 가장 뛰어나며, 이때 얻어진 촉매에 의한 지방족 폴리카보네이트의 촉매 그램당 수율은 2-26 그램 정도이다.

<8> 상술한 방법으로 제조된 아연 디카르복실산 에스테르는 불균일계 촉매로써, 제조 방법에 따라 표면 구조의 변화에 기인하는 상이한 촉매 효율을 나타내므로 촉매 활성이

높은 표면 구조를 제조하기 위한 여러 가지 노력이 지속되고 있다. 예를 들어, 가와치 (Kawachi, 미국 특허 공보 제 4,981,948 호)에 따른 아연 디카르복실산 에스테르의 제조 방법은 불밀 등의 기계적 분쇄 장치를 이용하여 제조하였고, 이때 얻어진 촉매에 의한 지방족 폴리카보네이트의 촉매 그램당 수율은 8.1 내지 34.2 그램 정도이다.

<9> 이외에도, 아연 디카르복실산 에스테르를 균일계 촉매로 제조한 방법이 있다 (Sun, 미국 특허 공보 제 4,783,445호). 이 방법은 아연염과 디카르복실산 모노에스테르를 유기 용매 하에서 반응시켜 제조하는 방법으로서, 이 방법으로 제조된 촉매의 그램당 수율은 5.1~12.4 그램 정도이다.

**【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】**

<10> 본 발명의 목적은 높은 효율의 지방족 폴리카보네이트를 얻을 수 있는 아연 함유 촉매인 지방족 폴리카보네이트 중합용 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.

<11> 본 발명의 다른 목적은 상기 촉매를 사용한 지방족 폴리카보네이트의 제조 방법을 제공하는 것이다.

**【발명의 구성 및 작용】**

<12> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 아연 전구체와 유기 디카르복실산을 구조 결정제를 포함하는 용액중에서 반응시키는 공정을 포함하는 지방족 폴리카보네이트 중합용 촉매의 제조 방법을 제공한다.

<13> 본 발명은 또한 상기 방법으로 제조된 촉매 존재 하에 알킬옥사이드와 이산화탄소를 공중합하는 공정을 포함하는 지방족 폴리카보네이트의 중합 방법을 제공한다.

<14> 이하 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

<15> 본 발명은 알킬옥사이드와 이산화탄소를 공중합시켜 지방족 폴리카보네이트를 제조하는 공정에서 사용되는 높은 효율의 촉매를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 촉매 제조 방법에서는 구조 결정제(templating agent)를 사용한 것이 특징으로, 이에 따라 촉매 활성이 정밀하게 조절된 촉매를 아주 경제적으로 제조할 수 있다.

<16> 본 발명의 촉매 제조 방법은 아연 전구체와 유기 디카르복실산을 구조 결정제를 포함하는 용액 중에서 반응시켜 아연 디카르복실산 에스테르인 지방족 폴리카보네이트 중합용 촉매를 제조한다. 본 발명의 제조 방법의 일 예를 하기 반응식 1에 나타내었다. 즉, 하기 반응식 1에 나타낸 것과 같이, 용매에 이성분이상의 공중합체를 한종 이상 투입한다.

<17> [반응식 1]



<19> 상기 반응식 1에서, R은  $(\text{CH}_2)_x$ (여기에서, x는 0 내지 10의 정수)로서, 예를 들어 페닐, 나프탈로일(naphthaloyl)이다.

<20> 본 발명의 촉매 제조 방법을 보다 자세하게 서술하면 다음과 같다.

<21> 용매 100 중량부에 구조 결정제를 0.01 내지 99 중량부, 바람직하기로는 1 내지 20 중량부로 첨가하고, 교반하여 혼합한다. 이 혼합 공정시, 가열을 실시하여 용액의 온도를 30 내지 80℃로 유지하는 것이 바람직하다.

<22> 상기 구조 결정제로는 비이온성 계면활성제를 사용할 수 있고, 특히 양쪽성 블록 공중합체가 바람직하다. 양쪽성 블록 공중합체는 친유성 블록과 친수성 블록을 갖는 공중합체로써, 양쪽성 블록 공중합체는 각각의 블록이 가지는 반복 단위, 분자량에 따라



상이한 응집 에너지를 가지며 또한 용매에 대한 첨가 농도에 따라서 다른 형태의 상을 나타낸다. 본 발명에서 상기 양쪽성 블록 공중합체는 각각의 블록이 갖는 용질과의 상호 작용을 통해 입자 성상(morphology)을 조절, 즉 입자 성상을 변화시키는 역할을 한다. 이러한 입자 성상의 조절은 비균일계 촉매의 활성을 결정하는 표면 구조를 분자 규모의 주형으로 변화하여 제조한 것으로 용매만에 의해 형성되는 기존 촉매에 비해 촉매 활성을 향상시킬 것으로 기대된다.

<23> 이러한 양쪽성 블록 공중합체로서 용매에 대한 현탁 용해성의 차이, 매질에 대한 상이한 응집 에너지, 분산된 입자에 대한 안정성 차이를 보이는 상이한 블록 단위로 구성되어있는 이블록 공중합체 A-B형 또는, 트리블록 공중합체 A-B-A형 또는 B-A-B형 공중합체를 사용할 수 있다. 이러한 양쪽성 블록 공중합체의 예로는 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌-폴리옥시에틸렌, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌, 폴리옥시프로필렌-폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌, 폴리스티렌-폴리옥시에틸렌, 폴리스티렌-폴리-2-비닐피리딘, 폴리스티렌-폴리-4-비닐피리딘, 폴리에틸렌-폴리옥시에틸렌, 폴리에틸렌프로필렌-폴리옥시에틸렌, 폴리메틸메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌, 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌-폴리부타디엔, 폴리스티렌-폴리부타디엔-폴리스티렌, 폴리스티렌-폴리이소프렌, 폴리스티렌-폴리이소프렌-폴리스티렌, 폴리N-비닐피롤리돈-폴리스티렌, 폴리(디메틸아미노)에틸메타크릴레이트-메타크릴레이트, 폴리(2-디메틸아미노)에틸메타크릴레이트-폴리부틸메타크릴레이트, 폴리스티렌-폴리-2-수산화에틸메타크릴레이트, 폴리이소부틸렌-폴리메틸비닐에테르, 폴리스티렌-폴리수산화에틸비닐에테르, 폴리스티렌-폴리이온닉아세틸렌, 폴리메틸삼(메틸렌글리콜)비닐에테르-폴리이소부틸비닐에테르, 폴리(2-(1-피롤리돈닐)에틸비닐에테르-폴리이소부틸비닐에테르, 폴리라우닐락탐-폴리테트라

하이드로푸란 등을 들 수 있다. 더욱 바람직한 블록 공중합체는 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌-폴리옥시에틸렌, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌, 폴리옥시프로필렌-폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌, 폴리스티렌-폴리옥시에틸렌, 폴리스티렌-폴리-2-비닐피리딘, 폴리스티렌-폴리-4-비닐피리딘, 폴리에틸렌-폴리옥시에틸렌, 폴리에틸렌프로필렌-폴리옥시에틸렌, 폴리메틸메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌, 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌-폴리부타디엔, 폴리스티렌-폴리부타디엔-폴리스티렌, 폴리스티렌-폴리이소프렌, 폴리스티렌-폴리이소프렌-폴리스티렌가 있다.

<24>      상기 용매로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 아세토니트릴, 디메틸포름알데히드, 디메틸설폭사이드, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 디메틸에테르, 디에틸렌글리콜, 디에틸에테르, 에틸렌글리콜, 디옥산, 테트라하이드로푸란, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 물 등을 들 수 있다. 더욱 바람직한 용매로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 아세톤, 에틸아세테이트 또는 물이 있다.

<25>      상기 혼합물에 아연 전구체를 상기 용매 100 중량부에 대하여 0.01 내지 99 중량부, 바람직하기로는 1 내지 20 중량부의 비율로 첨가한 후 교반하여, 아연 전구체를 상기 혼합물에 용해시킨다. 이어서, 용해가 완결된 용액에 디카르복실산을 고체상태 또는 상기 유기용매와 동일한 용액 상태로 상기 용매 100 중량부에 대하여 0.01 내지 99 중량부, 바람직하기로는 1 내지 10 중량부의 비율로 첨가한다.

<26>      상기 아연 전구체로는 아연아세트산 에스테르, 수산화 아연, 염화 아연, 니트로화 아연(zinc nitrite), 과염소산 아연, 산화 아연, 황산화 아연, 이수화초산화 아연, 육수화질산화 아연(hexahydrate zinc nitrate) 등을 들 수 있다.

<27>      상기 디카르복실산으로는 지방족 디카르복실산 또는 방향족 디카르복실산을 사용할 수 있다. 상기 지방족 디카르복실산의 예로는 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타릭산, 아디픽산, 1,5-펜탄 디카르복실산, 1,6-헥산 디카르복실산, 1,8-옥탄 디카르복실산, 1,10-데칸 디카르복실산을 들 수 있고, 상기 방향족 디카르복실산의 예로는 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 1,2-나프탈렌 디카르복실산, 1,3-나프탈렌 디카르복실산, 1,4-나프탈렌 디카르복실산, 1,5-나프탈렌 디카르복실산, 1,7-나프탈렌 디카르복실산, 1,8-나프탈렌 디카르복실산, 2,3-나프탈렌 디카르복실산, 2,5-나프탈렌 디카르복실산, 2,6-나프탈렌 디카르복실산, 2,7-나프탈렌 디카르복실산 등을 들 수 있다. 더욱 바람직한 디카르복실산 전구체로는 글루타릭산과 이디픽산 등이 있다. 이들을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

<28>      상기 용액을 격렬한 교반과 함께 1 내지 24 시간동안, 바람직하기로는 5 내지 10 시간동안 30 내지 80℃로 유지한다. 그 후, 가열된 상태에서 현탁액 상태의 반응액을 여과하여 지방족 폴리카보네이트 중합용 촉매를 제조한다. 이어서, 얻어진 촉매를 일반적인 수세 공정에 따라 다음과 같이 세척한다. 얻어진 침전물을 다시 수거하여 상기 유기 용매로 희석하여 1 내지 24 시간동안 교반하여, 침전물에 잔류되어 있는 양쪽성 공중합체를 용해한 후 여과하여 분리하고 최종적으로 증류수와 아세톤으로 수차례 세척하여 결과물을 얻는다. 얻어진 결과물은 상온의 진공건조 오븐에서 건조시킨다.

<29>      상술한 방법으로 제조된 본 발명의 촉매는 이산화탄소로부터 폴리카보네이트 고분자 소재를 고수율로 합성할 수 있어, 이산화탄소를 재활용하는 방법을 활성화시킬 수 있으므로 이산화탄소에 의한 대기오염 및 기후 변화 현상을 억제시키는데 크게 일조를 할 수 있다. 또한, 본 발명의 아연 디카르복실산 에스테르는 나노 입자를 비롯한 다양한

크기 및 형상의 입자로의 제조는 물론 필름으로도 제조가 가능하여 상기의 촉매로의 활용 외에 세라믹 바인더, 증발형 주형, 접착제 등의 많은 분야에 응용될 수 있다.

<30>      상기 제조된 촉매 존재 하에 알킬옥사이드와 이산화탄소를 이용하여 공중합반응시키는 공정은 당해 분야에 이미 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략하나, 본 명세서에서는 대표적인 일 예를 들어 설명한다.

<31>      상기 제조된 촉매를 알킬 옥사이드에 첨가한 후 이산화탄소를 소정의 압력(예를 들어, 300psi)으로 공급한 다음, 공중합반응을 실시한다. 공중합 반응이 완결되면, 반응 혼합물에 메틸렌 클로라이드 등의 유기용매를 부가한 다음, 묽은 염산 용액으로 수차례 세척해낸다. 이후, 증류수로 수차례 세척하여 얻어진 결과물을 메탄올을 이용하여 침전물을 얻었다. 얻어진 침전물을 상온의 진공건조 오븐에서 건조시킨다.

<32>      상기 공중합 반응은 별도의 유기 용매 없이 또는 1,4-디옥산, 톨루엔, 벤젠, 메틸렌 클로라이드, 사이클로헥산 등과 같은 유기용매 존재 하에서 진행한다. 공중합 반응시 별도의 유기 용매를 사용하지 않는 경우에는 공중합 반응에 참여하지 않은 과잉의 알킬 옥사이드, 지방족 고리형 에스테르를 반응 용매로서 사용할 수도 있다. 그리고 공중합 반응이 종결된 다음, 남아 있는 알킬 옥사이드와 지방족 고리형 에스테르는 회수하여 재사용가능하다.

<33>      상기 방법에 따라 형성된 지방족 폴리카보네이트는 분자량이 500 내지  $5 \times 10^6$ 인 것이 바람직한데, 그 이유는 이 범위일 때 화학적 성질, 물리적 성질 및 가공성을 조절하기가 용이하기 때문이다.

<34> 이하, 본 발명을 실시예를 들어 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

<35> <실시예 1>

<36> (촉매의 제조)

<37> 이구 플라스크에 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 공중합체(상품명: Pluronic, PE6400; (에틸렌옥사이드: EO)<sub>13</sub>(프로필렌옥사이드: PO)<sub>30</sub>(EO)<sub>13</sub>, HLB(친수성-친유성 평균값, hydrophilic-lipophilic balance) 17, 분자량 2900) 2.5g, 이수화초산화아연 2.5g을 첨가한 후 에탄올을 가하여 내용물의 무게가 50g이 되도록 한 후 내부 온도를 60℃로 승온하면서 교반하였다. 승온이 끝난 후 얻어진 용액에 글루타릭산 1.5g을 부가하여 격렬한 교반을 유지하면서 10시간 동안 반응시켰다. 이후, 교반을 멈추고 여과에 의해 침전물을 분리하였다. 분리에 의해 얻어진 침전물을 다시 수거하여 100ml의 아세톤으로 희석하여 비이커에서 교반하면서 5시간 방치한 후 여과를 통해 분리한 후 증류수와 아세톤으로 3회 이상 세척하였다. 상기 화합물은 50℃/5mmHg의 진공으로 잔여 용매를 제거하여 2.2g의 촉매를 최종 제조하였다.

<38> (지방족 폴리카보네이트 중합반응)

<39> 질소 분위기하의 글로브 박스(glove box)내의 가압 반응기에 상기에서 제조한 촉매 1g을 부가한 다음, 프로필렌 옥사이드 100ml를 부가하였다. 이후, 가압 반응기를 완전히 설치한 다음, 이산화탄소를 300psi의 압력으로 주입하였다. 얻어진 반응 혼합물을 60℃를 유지하면서 40 시간동안 반응시켰다.

- <40> 반응이 종결되면, 이산화탄소를 제거한 다음, 반응 혼합물에 메틸렌 클로라이드를 가하여 회석시켰다. 반응 혼합물을 묽은 염산으로 3회 이상 세척하고 증류수로 세척한 다음, 반응 혼합물내의 촉매를 제거하였다. 촉매 제거가 완료되면 메틸렌 클로라이드를 증발시킨 후, 메탄올을 이용하여 침전물을 형성하였다. 얻어진 침전물을 여과 및 건조하여 프로필렌 카보네이트 중합체 83g을 제조하였다.
- <41> 적외선과 핵자기 공명 분광법을 이용한 분석에서 상기의 결과물은 1:1 몰비의 프로필렌옥사이드와 이산화탄소의 공중합체임을 나타냈다.
- <42> <실시예 2>
- <43> (촉매의 제조)
- <44> 상기 실시예 1에서 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 공중합체 0.5g을 가한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 1.9g의 촉매를 제조하였다.
- <45> (지방족 폴리카보네이트 중합 반응)
- <46> 상기에서 제조한 촉매를 이용하여 상기 실시예 1과 같은 방법으로 프로필렌카보네이트 중합 반응을 실시하여 중합체 57g을 얻었다.
- <47> <실시예 3>
- <48> (촉매의 제조)
- <49> 상기 실시예 1에서 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 공중합체 5g을 가한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 2.1g의 촉매를 제조하였다.
- <50> (지방족 폴리카보네이트 중합 반응)

- <51>       상기에서 제조한 촉매를 이용하여 상기 실시예 1과 같은 방법으로 프로필렌카보네이트 중합반응을 실시하여 중합체 53g을 얻었다.
- <52>       <실시예 4~11>
- <53>       하기 표 1에 나타낸 것과 같이, 공중합체의 종류를 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 같은 방법으로 촉매를 제조하고, 실시예 1과 같은 방법으로 프로필렌카보네이트 중합 반응을 실시하였다. 제조된 촉매의 수율과 중합결과를 표 1에 나타내었다.
- <54>       <실시예 12>
- <55>       아디픽산 1.66g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 아연아디픽산 에스테르 2.2g을 얻었다.
- <56>       (프로필렌카보네이트 중합 반응)
- <57>       상기에서 제조한 촉매를 이용하여 상기 실시예 1과 같은 방법으로 프로필렌카보네이트 중합 반응을 실시하여 중합체 29g을 얻었다.
- <58>       <실시예 13>
- <59>       니트로화 아연 1g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 촉매 2.2g을 얻었다.
- <60>       (프로필렌카보네이트 중합반응)
- <61>       상기에서 제조한 촉매를 이용하여 상기 실시예 1과 같은 방법으로 프로필렌카보네이트 중합 반응을 실시하여 중합체 65g을 얻었다.
- <62>       <비교예 1>

<63> 상기 실시예 1에서 공중합체를 사용하지 않은 것을 제외하고는 동일한 방법에 따라 2.1g의 촉매를 제조하였고 실시예 1과 같은 방법으로 프로필렌카보네이트 중합 반응을 실시하여 중합체 34g을 제조하였다.

<64> <비교예 2>

<65> 250ml 이구 플라스크에 산화아연 8.1g과 글루타릭산 13g을 투입하고 톨루엔 150ml를 용매로 하여 55℃에서 2시간 동안, 이어서 환류 조건에서 4시간 동안 강하게 교반시키면서 반응시켰다. 반응이 끝난 후 고체 생성물을 아세톤으로 씻으며 여과시켰다. 제조한 아연글루타릭산 에스테르를 50℃/5mmHg의 진공으로 잔여 용매를 제거하여 19g의 촉매를 최종 제조하였다.

<66> 상기 제조된 촉매는 실시예 1과 같은 방법으로 프로필렌카보네이트 중합반응을 실시하여 중합체 53g을 제조하였다.

<67> 【표 1】

구분	블록 공중합체	촉매 수율(g)	촉매활성(중합체g/촉매g)
실시예 1	플러로닉 PE6400	2.2	38
실시예 2	플러로닉 PE6400	1.9	30
실시예 3	플러로닉 PE6400	2.1	25
실시예 4	플러로닉 P123	2.01	75
실시예 5	플러로닉 F68	1.90	66
실시예 6	플러로닉 F108	1.85	70
실시예 7	플러로닉 F127	1.95	55
실시예 8	플러로닉 L10	2.05	62
실시예 9	플러로닉 L61	1.96	59
실시예 10	플러로닉 L81	2.10	50
실시예 11	플러로닉 L121	2.00	77
비교예 1	사용하지 않음	2.1	16
비교예 2	사용하지 않음	19	2.7

<68> 상기 표 1에서, P123은 (EO)<sub>20</sub>(PO)<sub>70</sub>(EO)<sub>20</sub>, 분자량 5820인 공중합체;

<69> F68은 (EO)<sub>80</sub>:(PO)<sub>70</sub>(EO)<sub>80</sub>, HLB 29, 분자량 8780인 공중합체;



- <70> F108은 HLB 27, 분자량 14600인 공중합체;
- <71> F127은 (EO)<sub>106</sub>(PO)<sub>70</sub>(EO)<sub>106</sub>, HLB 22 및 분자량 13388인 공중합체;
- <72> L10은 HLB 14, 분자량 3200인 공중합체;
- <73> L61은 HLB 3, 분자량 2000인 공중합체;
- <74> L81은 HLB 2, 분자량 2750인 공중합체;
- <75> L121은 (EO)<sub>5</sub>(PO)<sub>70</sub>(EO)<sub>5</sub>, 분자량 4500인 공중합체이다.
- <76> 상기 표 1에 나타낸 것과 같이, 상기 실시예 1 내지 11의 촉매 활성이 비교예 1 및 2에 비해 매우 우수함을 알 수 있다. 이러한 높은 촉매 활성은 양쪽성 블록 공중합체를 촉매 제조시 사용함에 따라 종래 촉매와 다른 표면 구조를 갖는 촉매가 제조됨에 따른 것으로 여겨진다.

#### 【발명의 효과】

- <77> 상기한 바와 같이, 본 발명에서는 양쪽성 블록 공중합체를 구조 결정제로 이용하여 표면구조를 변화시킨 아연 디카르복실산 에스테르 촉매를 개발하였다. 이러한 표면구조의 변화에 의해 본 발명의 촉매는 기존 촉매보다 높은 활성을 나타냈으며, 제조 공정에서 유기 용매를 사용하지 않는 청정 방법을 채택하여 지방족 폴리카보네이트 제조의 상업화 촉매로 사용가능하다. 이때 얻어지는 폴리카보네이트는 필름이나 입자형태로 성형이 가능하며 세라믹 바인더, 증발형 주형, 접착제 등의 많은 분야에 응용 가능하다. 또한 이 고분자는 이산화탄소를 단량체로 이용하고 있기 때문에 이산화탄소의 재활용을 통하여 이산화탄소에 의한 대기오염 및 기후 변화 현상을 억제시킬 수 있는 효과를 갖고 있다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

아연 전구체와 유기 디카르복실산을 구조 결정제를 포함하는 용액중에서 반응시키는

공정을 포함하는 지방족 폴리카보네이트 중합용 촉매의 제조 방법.

**【청구항 2】**

제 1 항에 있어서, 상기 구조 결정제는 비이온성 계면활성제인 제조 방법.

**【청구항 3】**

제 1 항에 있어서, 상기 비이온성 계면활성제는 양쪽성 블록 공중합체인 제조 방법.

**【청구항 4】**

제 3 항에 있어서, 상기 양쪽성 블록 공중합체는 블록 단위가 상이한 이블록 공중합체인 제조 방법.

**【청구항 5】**

제 3 항에 있어서, 상기 양쪽성 블록 공중합체는 A-B-A형 또는 B-A-B형인 트리 블록 공중합체인 제조 방법.

**【청구항 6】**

제 1 항에 있어서, 상기 구조 결정제는 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌-폴리옥시에틸렌, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌, 폴리옥시프로필렌-폴리옥시에틸렌-폴리옥시

프로필렌, 폴리스티렌-폴리옥시에틸렌, 폴리스티렌-폴리-2-비닐피리딘,  
 폴리스티렌-폴리-4-비닐피리딘, 폴리에틸렌-폴리옥시에틸렌, 폴리에틸렌프로필렌-폴리옥  
 시에틸렌, 폴리메틸메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌,  
 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌-폴리부타디엔, 폴리스티렌-폴리부타디  
 엔-폴리스티렌, 폴리스티렌-폴리이소프렌, 폴리스티렌-폴리이소프렌-폴리스티렌, 폴리N-  
 비닐피롤리돈-폴리스티렌, 폴리(디메틸아미노)에틸메타크릴레이트-메타크릴레이트, 폴리  
 (2-디메틸아미노)에틸메타크릴레이트-폴리부틸메타크릴레이트, 폴리스티렌-폴리-2-수산  
 화에틸메타크릴레이트, 폴리이소부틸렌-폴리메틸비닐에테르, 폴리스티렌-폴리수산화에틸  
 비닐에테르, 폴리스티렌-폴리이온닉아세틸렌, 폴리메틸삼(메틸렌글리콜)비닐에테르-폴리  
 이소부틸비닐에테르, 폴리(2-(1-피롤리돈닐)에틸비닐에테르-폴리이소부틸비닐에테르 및  
 폴리라우닐락탐-폴리테트라하이드로퓨란으로 이루어진 군에서 선택되는 양쪽성 블록 공  
 중합체인 제조 방법.

#### 【청구항 7】

제 6 항에 있어서, 상기 구조 결정제는 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌-폴리옥시  
 에틸렌, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌, 폴리옥시프로필렌-폴리옥시에틸렌-폴리옥시  
 프로필렌, 폴리스티렌-폴리옥시에틸렌, 폴리스티렌-폴리-2-비닐피리딘,  
 폴리스티렌-폴리-4-비닐피리딘, 폴리에틸렌-폴리옥시에틸렌, 폴리에틸렌프로필렌-폴리옥  
 시에틸렌, 폴리메틸메타크릴레이트-폴리옥시에틸렌,  
 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌-폴리부타디엔, 폴리스티렌-폴리부타디  
 엔-폴리스티렌, 폴리스티렌-폴리이소프렌 및 폴리스티렌-폴리이소프렌-폴리스티렌으로  
 이루어진 군에서 선택되는 양쪽성 블록 공중합체인 제조 방법.

**【청구항 8】**

제 1 항에 있어서, 상기 용액에서 상기 구조 결정체의 함량은 용매 100 중량부에 대하여 1 내지 20 중량부인인 제조 방법.

**【청구항 9】**

제 1 항에 있어서, 상기 아연 전구체는 아연아세트산 에스테르, 수산화 아연, 염화 아연, 니트로화 아연, 과염소산 아연, 산화 아연, 황산화 아연, 이수화초산화 아연 및 육수화질산화 아연으로 이루어진 군에서 선택되는 것은 제조 방법.

**【청구항 10】**

제 1 항에 있어서, 상기 유기 디카르복실산은 지방족 디카르복실산 또는 방향족 디카르복실산인 제조 방법.

**【청구항 11】**

아연 전구체와 유기 디카르복실산을 구조 결정체를 포함하는 용액중에서 반응시키는 공정으로 제조된 촉매 존재 하에 알킬옥사이드와 이산화탄소를 공중합하는 공정을 포함하는 지방족 폴리카보네이트의 중합 방법.